

# 論文の要旨

氏 名 川端 丈

## 論文題目

Unusual antiferromagnetic order and *c-f* hybridization gap  
in the Kondo semiconductor  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$

(近藤半導体  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  の特異な反強磁性秩序と *c-f* 混成ギャップ)

希土類のセリウムを含む化合物の中には、低温で電子の有効質量が自由電子の数百倍にも達するものがある。このような重い電子状態は、局在的な *4f* 電子が伝導電子と近藤効果を通じて混ざりあった準粒子状態であり、近藤不純物を格子の上に配列させた周期的アンダーソンモデルで記述される。この *c-f* 混成による準粒子バンドに 10 K ~ 数 100 K の鋭いギャップが開くセリウム近藤半導体としては、 $\text{CeNiSn}$ ,  $\text{CeRhAs}$ ,  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ ,  $\text{CeRh}_4\text{Sn}_6$ , および  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  などが知られている。これらの化合物では、強い *c-f* 混成によって局在モーメントが失われるために、基底状態は常磁性状態となった。

直方晶  $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$  型の結晶構造を持つ  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T = \text{Ru}, \text{Os}$ ) は、電気抵抗率が 30–80 K の範囲で熱活性型の  $\rho \propto \exp(\Delta/2k_B T)$  に従うので近藤半導体に分類された。しかし、 $T = \text{Ru}$  と  $T = \text{Os}$  の化合物は、反強磁性転移をそれぞれ  $T_N = 27 \text{ K}$  と  $28.5 \text{ K}$  で起こす。この秩序状態における磁気モーメント  $\mu_{\text{AF}}$  は  $0.3 - 0.4 \mu_B/\text{Ce}$  しかないにも拘わらず、その  $T_N$  の値は Gd 化合物 ( $\mu_{\text{AF}} = 7 \mu_B/\text{Gd}$ ) の  $T_N = 18 \text{ K}$  よりも高い。このことは、RKKY 相互作用以外の機構がはたらいっていることを示唆している。さらに、常磁性状態では *a* 軸方向の磁化率が最大であるにも拘わらず、秩序モーメントが *c* 軸方向を向くことも未解決な問題であった。

本研究では、近藤半導体  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T = \text{Ru}, \text{Os}$ ) における特異な磁気相転移の機構を調べるために、 $T_N$  がより高く *4f* 電子状態が局在と遍歴の狭間にある  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  を研究対象物質として選び、三つの置換系、 $\text{Ce}_{1-z}\text{La}_z\text{Os}_2\text{Al}_{10}$ ,  $\text{Ce}(\text{Os}_{1-y}\text{Re}_y)_2\text{Al}_{10}$ , および  $\text{Ce}(\text{Os}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Al}_{10}$  の多結晶と単結晶試料を作製した。これらの置換系の組成範囲  $z \leq 1$ ,  $2y \leq 0.2$ ,  $2x \leq 0.3$  における格子定数の変化は 0.3 %

以下であった。そのために、置換による効果は、 $c$ - $f$  混成に対する体積変化よりも、 $4f/5d$  正孔および  $5d$  電子ドーピングの影響が大きいと予想された。これらの試料の磁性、電気抵抗、熱電能および比熱を  $2 - 300$  K の範囲で測定した。また、ギャップ構造を破断接合トンネル分光によって観測し、中性子散乱実験に試料を提供して磁気構造を調べた。

これらの測定結果から、 $4f/5d$  正孔および  $5d$  電子ドーピングによって  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  の  $4f$  電子状態の移り変わり方が大きく異なることが判った。 $4f$  正孔ドーピング系  $\text{Ce}_{1-z}\text{La}_z\text{Os}_2\text{Al}_{10}$  では、容易軸方向の磁化率における有効磁気モーメントと常磁性キュリー温度の大きさ  $|\theta_p|$  は置換量  $z$  にほとんど依らない。ところが、 $5d$  正孔をドーピングした  $\text{Ce}(\text{Os}_{1-y}\text{Re}_y)_2\text{Al}_{10}$  では、 $|\theta_p|$  は増加し、無置換で  $45$  K に現れた磁化率  $\chi(T)$  の山の絶対値は減少する。さらに、 $\mu_{\text{AF}}/\text{Ce}$  の大きさは  $y=0$  での  $0.3 \mu_B$  から  $2y = 0.06$  では  $0.18 \mu_B$  まで減少する。つまり、 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  の  $4f$  電子状態は、 $4f$  正孔をドーピングしても変化しないが、 $5d$  正孔をドーピングすると遍歴性が高まる。このことは熱電能においても観測された。ただし、どちらの正孔ドーピングでも  $\mu_{\text{AF}}$  の向きは  $c$  軸方向を保っている。一方で、 $5d$  電子ドーピング系  $\text{Ce}(\text{Os}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Al}_{10}$  において  $2x = 0.3$  では、磁化率の  $45$  K での山がピークになるとともに、その大きさは  $2x = 0$  の  $5$  倍になった。同時に、 $\mu_{\text{AF}}/\text{Ce}$  の大きさは  $2x = 0.16$  で  $0.9 \mu_B$  まで増加し、その向きは磁化困難軸の  $c$  軸から磁化容易軸である  $a$  軸へと変化した。このように  $5d$  電子をドーピングすると  $4f$  電子の局在化が進むことで  $\mu_{\text{AF}}$  は大きくなるが、 $T_N$  は  $2x = 0$  の  $28.5$  K から  $2x = 0.3$  で  $7$  K まで低下した。この  $\mu_{\text{AF}}$  と  $T_N$  の値の正反対の変化とその向きの変化は、 $\text{Ce}$  モーメント間の反強磁性的相互作用が  $\mu_{\text{AF}}$  の向きに依らず、その大きさの二乗に比例しないことを示している。

上記のように、 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  に対する 3 種類のドーピングに伴う  $c$ - $f$  混成の変化の仕方は大きく異なるが、共通している点がある。まず、フェルミ準位での準粒子状態密度のエネルギー依存性に敏感な熱電能は、無置換系では  $b$  軸方向で巨大なピークを示した後に、 $T_N$  より高い  $36$  K ( $= T_S$ ) で折れ曲がる。この折れ曲がりが消滅すると、 $T_N$  も消失する点は共通している。さらに、置換量が増加するとともに、 $\rho(T)$  の熱活性ギャップ  $\Delta$  が減少すると、それに逆相関して電子比熱係数  $\gamma$  が増加することも共通している。この逆相関は、フェルミ準位における準粒子状態密度の増大（ギャップ内状態の発達）によって熱活性ギャップ  $\Delta$  が潰れることを意味している。また、ドーピング量が増えると、比熱の  $T_N$  における跳びはなだらかになると同時に、 $T_N$  は低下した。この  $T_N$  の低下が熱活性ギャップの抑制とよく相関しているという結果は、 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  の高い  $T_N$  の AFM 秩序には混成ギャップが必要であることを示唆している。

そこで、ドーピングによるギャップ内状態の発達によって、ギャップ幅と  $T_S$ ,  $T_N$  の大きさがどのように変化するかをより明確にするために、母体の  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$

( $T = \text{Fe, Ru, Os}$ )および  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  の  $4f/5d$  正孔ドーピング系と  $5d$  電子ドーピング系の微分コンダクタンス  $dI/dV$  を破断接合法により測定した。 $dI/dV$  スペクトルは準粒子状態密度のエネルギー変化  $N(E)$  を反映するため、 $c$ - $f$  混成の増強/抑制に伴うギャップ幅とギャップ内状態の変化を直接観測できると期待した。

まず、 $T = \text{Fe, Ru, Os}$  の三つの系のトンネルスペクトルで、温度低下とともに二つのギャップ  $V_1$  および  $V_2$  の発達が観測された。注目すべき点は、直方晶近藤半導体である  $\text{CeRhAs}$  を含めて、二つのギャップの幅は近藤温度  $T_K$  に比例することである。さらに、 $N(E_F)$  の二乗に比例するゼロバイアスでの微分コンダクタンスの値 [ $\text{ZBC} = dI/dV (V=0)$ ] は有限であった。これら二つの特徴は、周期的アンダーソンモデルを用いた準粒子状態密度の理論計算の結果と整合している。このことは、 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  に開く 2 段のギャップが  $c$ - $f$  混成ギャップであることを示している。また、 $T = \text{Ru}$  ( $T_N = 27 \text{ K}$ ) と  $\text{Os}$  ( $T_N = 28.5 \text{ K}$ ) では、それぞれ温度を  $T^* = 29 \text{ K}$  と  $36 \text{ K}$  以下に下げると  $\text{ZBC}$  が減少し始める。この温度は、 $S_b$  が折れ曲がる温度  $T_S$  と一致する。さらに温度を  $T_N$  まで下げると、ギャップ  $V_{AF}$  の発達が観測された。 $V_{AF}$  の大きさが  $T = \text{Ru}$  よりも  $T = \text{Os}$  の方が 30 % 大きいことは、 $T_N$  がより高いことと対応する。

上記のように、 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  の  $dI/dV$  スペクトルには三段のギャップが温度低下とともに開き、フェルミ準位に V 字型の構造を持つ。この系に  $\text{La}$  を  $z = 0.35$  置換 ( $4f$  正孔ドーピング) すると、電気抵抗の熱活性型の振舞いと反強磁性秩序は消失するが、ゼロバイアスでは V 字型の構造を保った。一方で、 $5d$  正孔ドーピング系では、ドーピング量  $2y$  の増加とともにゼロバイアスに上凸のピークが発達し、 $2y = 0.1$  で全てのギャップが消失した。また、 $5d$  電子を  $0.08 \leq 2x < 0.3$  の範囲でドーピングすると、 $dI/dV$  スペクトルのゼロバイアスに上凸のピークが出現するが、 $2x = 0.3$  ではそのピークは消失し、再び V 字型の構造に戻った。

このように、3 種類のドーピングによるトンネルスペクトルの変化は様々であるが、共通している点はドーピング量増加とともに、ギャップ  $V_1$  の減少と相関して  $T^*$ ,  $T_N$  と  $V_{AF}$  が減少し、これと逆相関して  $\text{ZBC}$  の値が増加することである。その際、 $5d$  電子ドーピングによる  $\text{ZBC}$  の増加が  $5d$  正孔よりも顕著であることは、 $\gamma$  の増加の様子と酷似している。これらの結果は、正孔/電子ドーピングにより生成されたギャップ内状態が、反強磁性転移と三つのギャップを消失させることを示唆している。さらに重要な点は、 $V_1$  と  $V_{AF}$  の共存する置換量領域では、降温とともに  $\text{ZBC}$  が  $T_N$  よりも高い  $T^*$  で減少し始めることである。この  $T^*$  は置換によって低下するが、その置換量依存性は  $S_b$  が折れ曲がる温度  $T_S$  の低下とよく対応していた。つまり  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  では、 $c$ - $f$  混成ギャップが存在する状態において、特異な反強磁性秩序に先立って  $N(E_F)$  が減少することが破断接合法トンネル分光の実験により初めて判った。

以上のように，本研究では近藤半導体  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  がなぜ高い温度で反強磁性秩序するのかを探るために，3 種類の置換系試料を作製し，その磁性，伝導，比熱を測定し，トンネル分光実験を行った。それらの結果の解析から，特異な反強磁性転移の発現には，*c-f* 混成ギャップの形成が必要であるだけでなく，磁気転移に先立ってフェルミ準位での準粒子状態密度が減少していることを明らかにした。